# JP5304360

Patent number:

JP5304360

Publication date:

1993-11-16

Inventor:

HONDA NOBUYUKI

Applicant:

**TOSHIBA CHEM CORP** 

Classification:

- international:

H05K3/38; H05K3/46

- european:

**Application number:** 

JP19920132047 19920424

Priority number(s):

JP19920132047 19920424

Report a data error here

# Abstract of JP5304360

PURPOSE:To improve thermal resistance, humidity resistance, migration characteristics, inter-layer binding farce, impregnation characteristics and flame retardancy by allowing a specific resin content to react when manufacturing a prepreg. CONSTITUTION:The essential contents of an epoxy resin composition are (A) bisphenol A-type epoxy resin, (B) novolak type epoxy resin, (C) tetrabromobisphenol A and (D) phenolnovolak resin. The tetrabromobisphenal A (C) is contained with 25-50 weight% in the entire resin contents [(A)+(B)+(C)+(D)]. In the process where epoxy resin varnish is impregnated in a glass substrate and then dried, (A) bisphenol A-type epoxy resin, (B) novolak type epoxy resin and (C) tetrabromobisphenol A are reacted with each other. The multiple sheets of prepregs, internal layer plate and copper fail are piled together far molding as one body, so that a multilayer printed board is manufactured.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-304360

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51) Int.Cl.5

識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

H 0 5 K 3/38

A 7011-4E

3/46

T 6921-4E

審査請求 有 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願平4-132047

平成4年(1992)4月24日

(71)出願人 390022415

東芝ケミカル株式会社

東京都港区新橋3丁目3番9号

(72)発明者 本田 信行

神奈川県川崎市川崎区千鳥町9番2号 東

芝ケミカル株式会社千鳥町工場内

(74)代理人 弁理士 諸田 英二

# (54) 【発明の名称】 多層プリント配線板の製造方法

## (57)【要約】

【構成】 本発明は、ガラス基材にエポキシ樹脂組成物を含浸・乾燥させたプリプレグ、内層板および銅箔を成形する多層プリント配線板の製造方法において、樹脂組成物が(A) ピスフェノールA型エポキシ樹脂、(B) ノボラック型エポキシ樹脂、(C) テトラプロムピスフェノールA及び(D) フェノールノボラック樹脂を必須成分として、[(A) + (B) + (C) + (D)] に対して(C) を25~50重量%の割合で含有するとともに、ワニスをガラス基材に含浸・乾燥させる工程において、(A) 及び(B) と、(C) とを反応させることを特徴

(A) 及び(B)と、(C)とを反応させることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

【効果】 本発明によれば、耐熱性、耐湿性、難燃性と 層間結合力、マイグレーション性、含浸性を両立させる ことができる。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基材にエポキシ樹脂組成物を含浸 ・乾燥させたプリプレグの複数枚、内層板および銅箔を 重ね合わせて一体に成形する多層プリント配線板の製造 方法において、エポキシ樹脂組成物が

- (A) ビスフェノールA型エポキシ樹脂、
- (B) ノポラック型エポキシ樹脂、
- (C) テトラプロムピスフェノールA及び
- (D) フェノールノボラック樹脂

を必須成分として、樹脂成分全体 [(A)+(B)+ 10 (C) + (D)] に対して (C) のテトラプロムピスフ ェノールAを25~50重量%の割合で含有するとともに、 エポキシ樹脂ワニスをガラス基材に含浸・乾燥させる工 程において、(A)ピスフェノールA型エポキシ樹脂及 び (B) ノボラック型エポキシ樹脂と、(C) テトラブ ロムピスフェノールAとを反応させることを特徴とする 多層プリント配線板の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性、耐湿性、層間 20 結合力、マイグレーション性、含浸性等に優れた多層プ リント配線板の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】多層プリント配線板用エポキシ樹脂の硬 化剤には、従来よりアミン系のものとフェノール系のも のとが利用されている。フェノール系はアミン系に比べ て耐熱性、耐湿性に優れているが、層間結合力、含浸性 に劣る欠点がある。分子量が大きいフェノールノポラッ ク樹脂を使用すると耐熱性、耐湿性に優れているが、層 間結合力、含浸性が著しく低下する一方、分子量が小さ いと層間結合力、含浸性が向上するものの、耐熱性、耐 湿性が著しく低下する。従って、硬化剤として使用する フェノールノポラック樹脂の分子量の調整によって、こ の相反する特性を両立させることは大変困難であった。

【0003】また、従来は、ピスフェノールA型エポキ シ樹脂とテトラブロムピスフェノールAとを予め反応さ せて得られる臭素化エポキシ樹脂を、主樹脂として使用 している。このため、テトラプロムピスフェノールAの 含有量が多ければ高分子化し、臭素含有率が高くなって 難燃性が向上する反面、含浸性が低下する。逆に、テト 40 ラブロムピスフェノールAの含有量が少なければ低分子 化し、含浸性がよくなるものの臭素含有率が低下して難 燃性に劣り、含浸性と難燃性の特性をパランスよく調整 することが困難であった。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の欠点 を解消するためになされたもので、耐熱性、耐湿性、マ イグレーション性、層間結合力、含浸性、難燃性に優れ た特性バランスのよい、、しかもコストダウンにも寄与 する多層プリント配線板の製造方法を提供しようとする 50 のものが挙げられ、これらは単独または 2種以上混合し

ものである。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的 を達成しようと鋭意研究をすすめた結果、プリプレグ製 造時に特定樹脂成分を反応させることによって、上記目 的が達成できることを見いだし、本発明を完成したもの である。

【0006】即ち、本発明は、ガラス基材にエポキシ樹 脂組成物を含浸・乾燥させたプリプレグの複数枚、内層 板および銅箔を重ね合わせて一体に成形する多層プリン ト配線板の製造方法において、エポキシ樹脂組成物が (A) ピスフェノールA型エポキシ樹脂、(B) ノポラ ック型エポキシ樹脂、(C)テトラプロムピスフェノー ルA及び(D)フェノールノボラック樹脂を必須成分と して、樹脂成分全体 [(A)+(B)+(C)+ (D) ] に対して (C) のテトラプロムピスフェノール Aを25~50重量%の割合で含有するとともに、エポキシ 樹脂ワニスをガラス基材に含浸・乾燥させる工程におい て、(A)ピスフェノールA型エポキシ樹脂及び(B) ノポラック型エポキシ樹脂と、(C)テトラプロムビス フェノールAとを反応させることを特徴とする多層プリ ント配線板の製造方法である。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明に用いるプリプレグは、エポキシ樹 脂ワニスを、基材に含浸・乾燥させる工程において樹脂 化反応をさせるものである。

【0009】まず、エポキシ樹脂ワニスの成分である (A) ピスフェノールA型エポキシ樹脂としては、エポ キシ当量が 170~340 であればよく、特に制限はなく広 く使用することができる。そしてこれらのピスフェノー ルA型エポキシ樹脂は、単独または 2種以上混合して使 用することができる。ピスフェノールA型エポキシ樹脂 のエポキシ当量は一般に 170以上であり、 340を超える と含浸性が低下し好ましくない。

【0010】エポキシ樹脂ワニスの成分である(B)ノ ボラック型エポキシ樹脂としては、フェノール型、クレ ゾール型、ピスフェノールA型等のものが挙げられ、こ れらは単独または 2種以上混合して使用することができ

【0011】また、エポキシ樹脂ワニスの成分である (C) テトラプロムピスフェノールAの配合量は樹脂成 分全体 [(A) + (B) + (C) + (D)] に対して25 ~50重量%の割合で含有することが望ましい。テトラブ ロムピスフェノールAの配合割合が25重量%未満では、 十分な難燃性、層間結合力が得られず、また50重量%を 超えると耐熱性、耐湿性が低下し好ましくない。

【0012】さらに、エポキシ樹脂ワニスの成分である (D) フェノールノポラック樹脂としては、フェノール 型、アルキル変性フェノール型、ピスフェノールA型等 て使用することができる。

【0013】本発明において用いるブリブレグは、以上の各成分を予め反応させて樹脂組成物としたものをガラス基材に塗布・含浸・乾燥させて得るものではなく、上述した各成分を必須成分とするエポキシ樹脂ワニスを、基材に含浸・乾燥させる工程の段階で、(A)ピスフエノールA型エポキシ樹脂及び(B)ノボラック型エポキシ樹脂と、(C)テトラブロムピスフェノールAとを反応させてブリブレグをつくり、これを積層するものである。

【0014】本発明に用いるガラス基材および銅箔はいずれも、通常多層プリント配線板に使用されるものであれば特に制限はなく、広く使用することができる。ガラス基材としては、ガラス織布、ガラス不織布等が使用される。

【0015】本発明の多層プリント配線板は、上述のようにしてつくったプリプレグの複数枚と、このプリプレグを用いた内層板、銅箔を重ねて、常法により加熱加圧一体に成形して製造することができる。

#### [0016]

【作用】本発明は、エポキシ樹脂ワニスを、ガラス基材 に含浸・乾燥させる工程で(A)ビスフェノールA型エ ポキシ樹脂及び(B)ノボラック型エポキシ樹脂と (C) テトラプロムピスフェノールAとを反応させてプ リプレグをつくることを特徴としている。従来、積層用 の樹脂組成物は、エポキシ樹脂と 2価ピスフェノールA トを反応釜中で反応させて高分子化した後、ガラス基材 に塗布・含浸・乾燥させてプリプレグを製造していた。 これに対して、本発明では反応前の低分子の各成分をそ のまま塗布してガラスクロス等への含浸性を改善し、ま たプリプレグ製造時に各成分の反応を進めることによ り、エポキシ樹脂とテトラプロムビスフェノールAと硬 化剤間での競争反応をコントロールして、マイグレーシ ョン性、層間結合力を改善し、従来の特徴である耐熱 性、耐湿性も維持させた多層プリント配線板を製造する ことができたものである。

#### [0017]

【実施例】次に本発明を実施例によって説明する。本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。 以下の実施例および比較例において、「部」とは「重量 40 部」を意味する。

# 【0018】 実施例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量187) 173部、クレゾール型ノボラックエボキシ樹脂(エポキシ当量210 , 固形分70重量%)43部、テトラプロムビスフェノールA97部、ビスフェノールA型ノボラック樹脂(水酸基価118, 固形分70重量%) 120部、2-エチルー4-メチルイミダゾール 0.1部およびメチルセロソルブを加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

## 【0019】 実施例2

ピスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量187) 150 部、ピスフェノールA型ノポラックエポキシ樹脂 (エポキシ当量203, 固形分70重量%) 62部、テトラプロムピスフェノールA100 部、ピスフェノールA型ノポラック樹脂108 部、2-エチルー4-メチルイミダゾール0.1部およびメチルセロソルプを加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0020】実施例1~2で関製したエポキシ樹脂ワニ 10 スを、エポキシシランで表面処理した厚さ 0.18mm のガラス基材に含浸・塗布し、160 ℃の温度で乾燥してエポキシ樹脂とテトラプロムピスフェノールAとを反応させ、樹脂分43重量%のプリプレグ (A) を得た。同様にしてこのワニスを用いて厚さ0.10mmのガラス基材に含浸・塗布したプリプレグ (B) を得た。このプリプレグ (A) を5 枚重ね合わせ、その両側に厚さ70μm の銅箔を重ね合わせ加熱加圧一体に成形して回路形成および黒化処理を行い、内層板を得た。内層板、プリプレグ (B) および銅箔を重ねて加熱加圧一体に成形し、多層 20 プリント配線板を製造した。

# 【0021】比較例1

臭素化エポキシ樹脂 (エポキシ当量490 , 臭素含有率2 1.5%, 固形分75重量%) 340 部、ピスフェノールA型ノボラックエポキシ樹脂62部、ピスフェノールA型ノボラック樹脂108 部、2-エチルー4-メチルイミダゾール 0.1部およびメチルセロソルプを加えて樹脂固形分65重量%エポキシ樹脂ワニスを調製した。

# 【0022】比較例2

臭素化エポキシ樹脂 340部、ピスフェノールA型ノボラックエポキシ樹脂62部、ジシアンジアミド 7.7部、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.1部およびジメチルホルムアミドを加え、樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0023】比較例1~2で得たエポキシ樹脂ワニスを 用いてプリプレグをつくり、実施例1~2と同様にして 内層板を得て、次いで同様にして多層プリント配線板を 製造した。

【0024】実施例1~2および比較例1~2で製造したプリプレグ、多層プリント配線板を用いて、プリプレグの外観、難燃性、引剥がし強さ、層間結合力、半田耐熱性、耐ミーズリング性を試験したので、その結果を表1に示した。これらの試験は、次のようにして行った。

【0025】難燃性はUL-94に基づいて試験した。 引剥がし強さは、18μmの銅絡を用いてJIS-C-6 481に準拠して試験した。層間結合力は、幅1cmに切 断後、プリプレグ間の接着強度をJIS-C-6481 に準拠して試験した。半田耐熱性は、260℃の半田浴上 に表1に示した各時間浮かべ、フクレの有無を試験し た。耐ミーズリング性の試験は、120℃, 2気圧の水蒸 50 気中で表1に示した各時間処理した後、260℃の半田浴

BEST AVAILABLE COPY

6

中に30秒間浸漬し、フクレの有無を試験した。本発明の 多層プリント配線板は、いずれの特性についても優れて おり、本発明の効果を確認することができた。 \*【0026】 【表1】

(単位)

例	実施例		比較例	
特性	1	2	1	2
プリプレグの外観	良好	良好	合浸ム ラ有り	良好
難燃性 [UL-94]	V-0	v-0	V-0	V-0
引剥がし強さ ( kgf/mm)	1.55	1. 55	1.40	1.60
層間結合力 ( kgf/mm)	2.0	2.0	1.2	2.2<
半田耐熱性*				
5分間	0	0	0	0
10分間	0	0	0	0
15分間	0	0	0	0
20分間	0	•	•	×
耐ミーズリング性*				
2時間	0	0	0	0
3時間	•	•	0	0
4時間	0	•	0	Δ
5時間	0	•	0	×

\*: ◎…皆無、○…一部有り、△…大部有り、×…全部有り。

[0027]

【発明の効果】以上の説明および表1から明らかなよう に、本発明の多層プリント配線板は、耐熱性、耐湿性、 層間結合力、マイグレーション性、難燃性、含浸性に優れた特性パランスがよいもので、コストダウンにも寄与でき、信頼性の高いものである。